

Document made available under the Patent Cooperation Treaty (PCT)

International application number: PCT/JP05/006475

International filing date: 01 April 2005 (01.04.2005)

Document type: Certified copy of priority document

Document details: Country/Office: JP
Number: 2004-248061
Filing date: 27 August 2004 (27.08.2004)

Date of receipt at the International Bureau: 20 May 2005 (20.05.2005)

Remark: Priority document submitted or transmitted to the International Bureau in compliance with Rule 17.1(a) or (b)



World Intellectual Property Organization (WIPO) - Geneva, Switzerland
Organisation Mondiale de la Propriété Intellectuelle (OMPI) - Genève, Suisse

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日
Date of Application: 2 0 0 4 年 8 月 2 7 日

出 願 番 号
Application Number: 特 願 2 0 0 4 - 2 4 8 0 6 1

パリ条約による外国への出願
に用いる優先権の主張の基礎
となる出願の国コードと出願
番号

The country code and number
of your priority application,
to be used for filing abroad
under the Paris Convention, is

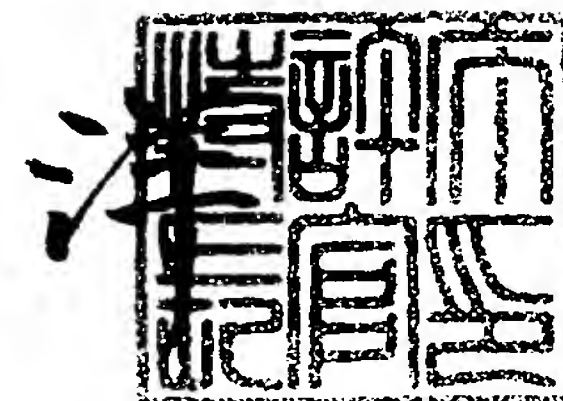
J P 2 0 0 4 - 2 4 8 0 6 1

出 願 人
Applicant(s): 松 下 電 器 産 業 株 式 会 社

2 0 0 5 年 4 月 2 7 日

特 許 庁 長 官
Commissioner,
Japan Patent Office

小 川



【書類名】 特許願
【整理番号】 2220050013
【提出日】 平成16年 8月27日
【あて先】 特許庁長官殿
【国際特許分類】 H01M 4/14
H01M 10/16

【発明者】
【住所又は居所】 大阪府守口市松下町1番1号 松下電池工業株式会社内
【氏名】 杉江 一宏

【発明者】
【住所又は居所】 大阪府守口市松下町1番1号 松下電池工業株式会社内
【氏名】 下田 一彦

【発明者】
【住所又は居所】 大阪府守口市松下町1番1号 松下電池工業株式会社内
【氏名】 岩崎 真一

【特許出願人】
【識別番号】 000005821
【氏名又は名称】 松下電器産業株式会社

【代理人】
【識別番号】 100097445
【弁理士】
【氏名又は名称】 岩橋 文雄

【選任した代理人】
【識別番号】 100103355
【弁理士】
【氏名又は名称】 坂口 智康

【選任した代理人】
【識別番号】 100109667
【弁理士】
【氏名又は名称】 内藤 浩樹

【手数料の表示】
【予納台帳番号】 011305
【納付金額】 16,000円

【提出物件の目録】
【物件名】 特許請求の範囲 1
【物件名】 明細書 1
【物件名】 図面 1
【物件名】 要約書 1
【包括委任状番号】 9809938

【書類名】特許請求の範囲

【請求項 1】

S b を含まない正極格子及び負極格子からなる正極・負極板と、前記負極板を被覆する袋状セパレータとを備え、前記正極・負極板の極板面全面が電解液に浸漬されており、負極活物質中に S b を 1 ～ 3 0 p p m 含むことを特徴とする鉛蓄電池。

【請求項 2】

負極活物質中に含む S b を 1 ～ 1 0 p p m とすることを特徴とする請求項 1 記載の鉛蓄電池。

【請求項 3】

負極格子体としてエキスパンド格子体を用いたことを特徴とする請求項 1 または 2 いずれかに記載の鉛蓄電池。

【書類名】 明細書

【発明の名称】 鉛蓄電池

【技術分野】

【0001】

本発明は鉛蓄電池に関するものである。

【背景技術】

【0002】

車両のエンジン始動用やバックアップ電源用といった様々な用途に鉛蓄電池が用いられている。その中でも始動用の鉛蓄電池は、エンジン始動用セルモータへの電力供給とともに、車両に搭載された各種電気・電子機器へ電力を供給する。エンジン始動後、鉛蓄電池はオルタネータによって充電される。ここで、鉛蓄電池の充電と放電とがバランスし、鉛蓄電池のSOC（充電状態）が90～100%に維持されるよう、オルタネータの出力電圧および出力電流が設定されている。

【0003】

近年、環境保全の観点から、車両の燃費向上が検討されている。例えば、車両の一時的な停車中にエンジンを停止するアイドルストップ車や、車両の減速を車両の運動エネルギーを電気エネルギーに変換し、この電気エネルギーを蓄電することによって行う回生ブレーキシステムが実用化されている。

【0004】

前記したような、アイドルストップ車ではエンジン停止中、鉛蓄電池は充電されない一方で、搭載機器へは電力供給をし続ける必要があるため、必然的に放電深度は深くなる。また、回生ブレーキシステムを搭載した車両では、回生時の電気エネルギーを蓄電するために、鉛蓄電池のSOCを従来より低く、50～90%程度に制御する必要がある。

【0005】

従って、これらのシステムを搭載した車両において、鉛蓄電池はより深い放電深度、低いSOCで使用されることになり、このような車両に適用するために、鉛蓄電池は深い放電が行われた時の寿命特性が要求される。このような深放電寿命における鉛蓄電池の劣化要因は深放電による負極活物質の充電受入性の低下とこれにより発生する正極の充電不足によって引き起こされる正極活物質の劣化が主であった。

【0006】

鉛蓄電池の深放電による正極の劣化を抑制するために、例えば特許文献1には鉛-カルシウムスズ合金の正極格子表面にスズおよびアンチモンを含有する鉛合金層を形成することが示されている。正極格子表面に存在するスズおよびアンチモンは活物質の劣化および活物質-格子界面での高抵抗層の形成を抑制する効果がある。このような特許文献1のような構成は、従来のSOCが90%を超えるような充電状態で用いられる始動用鉛蓄電池において非常に有効であり、寿命特性を飛躍的に改善するものであった。

【特許文献1】 特開平3-37962号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0007】

しかしながら、前記したようなアイドルストップ車や回生ブレーキシステムを搭載したような車両、すなわち、放電深度がより深く、SOCがより低い状態で用いられる頻度が高い場合、特許文献1のような構成のみの電池では、その寿命特性は十分なものとは言えなかった。

【0008】

このような深放電寿命の劣化現象は、極板群にすべての電解液を含浸させることによって、極板群から遊離した遊離電解液を有さない、制御弁式鉛蓄電池においてはそれほど顕著ではない。このような制御弁式鉛蓄電池では、電池内部のガス吸収反応による充電電流が発生するため、前記したような負極の充電受入性の低下が進行したとしても、正極の充電電流量の低下はそれほど深刻なものではない。ところが、極板群がすべて電解液に浸漬

した、開放式の液式鉛蓄電池では、ガス吸収反応が起こらないため、ガス吸収反応に基づく充電電流は見込めず、負極の充電受入性低下が即、充電電流の低下に直結し、正極における充電電気量の確保がより困難となっていた。

そして、充電電気量の低下によって正極に放電生成物である硫酸鉛が蓄積していく。正極において蓄積した硫酸鉛は、負極に蓄積した硫酸鉛と比較して、充電によって回復し難い。また、正極における充電不足が繰り返して行われた場合、ある時点で正極の容量が急激に低下する。一旦、急激な容量低下が発生した正極では、正極活物質間の結合が損なわれ、充電によっても回復がより困難な状態となる。従って、このような正極の充電不足による容量低下を抑制するために、負極の充電受入性を保持し、充電電気量を確保する必要があった。

負極の充電受入性を確保するために、負極にSb等のPbよりも低い水素過電圧を有する金属を添加することができる。これにより、充電時の負極電位はより貴に移行するので、蓄電池の充電電圧は低下する。従って、一般に鉛蓄電池において用いられる定電圧充電時における充電電流は増加し、正極における充電不足による劣化を抑制することができる。

【0009】

ところが、負極におけるSbの添加は充電受入性を改善するものの、充放電サイクルを繰り返す過程で負極活物質の脱落が促進され、脱落活物質により、正極－負極間が短絡するという、新たな課題が発生した。この負極活物質の脱落現象は、図2に示すような特に負極格子周囲全てに枠骨を有していないエキスパンド格子体において顕著であった。図3に示すような鋳造格子体の場合、負極格子体の全周囲を枠骨で構成することは通常行われていることであるが、鋳造格子体はエキスパンド格子体と比較して生産性が低く、蓄電池の製造原価低減の面では好ましくないという課題があった。

【0010】

本発明は、前記したような負極における充電受入性を改善することによって、深放電寿命特性を飛躍的に改善したアイドルストップ車や回生ブレーキシステム搭載車等に好適な鉛蓄電池を提供することにより、特に負極格子体にエキスパンド格子体の適用を可能とすることにより、かかる鉛蓄電池をより安価に提供することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

【0011】

上記目的を達成するために本発明の鉛蓄電池は、Sbを含まない正極格子及び負極格子からなる正極・負極板と、前記負極板を被覆する袋状セパレータとを備え、前記正極・負極板の極板面全面が電解液に浸漬されており、負極活物質中にSbを1～30ppm含むことを特徴とするものである。

【0012】

これにより、アイドルストップ車や回生ブレーキシステム搭載車等に用いられるような低SOC領域で用いられる頻度が高い自動車用鉛蓄電池において、鉛蓄電池の充放電サイクルにおける負極における充電受入性を改善することによって、深放電寿命特性を飛躍的に改善したアイドルストップ車や回生ブレーキシステム搭載車等に好適な鉛蓄電池を提供することができる。

【0013】

好ましくは、負極活物質中に含むSbを1～10ppmとすると、更に好適な鉛蓄電池を提供することができる。

【0014】

さらに好ましくは、負極格子体としてエキスパンド格子体を用いると、更に好適な鉛蓄電池を提供することができる。

【発明の効果】

【0015】

本発明によれば、鉛蓄電池の充放電サイクルにおける負極における充電受入性を改善することによって、負極のみならず、正極の充電不足による劣化を抑制することから、寿命特性を顕著に改善する効果を奏し、工業上、極めて有用である。

【発明を実施するための最良の形態】

【0016】

以下、本発明を実施するための最良の形態について、図面を参照しながら説明する。本発明の鉛蓄電池に用いる正極格子体は実質上Sbを含まない鉛合金により作成される。Sbを含まない鉛合金としては、強度および耐腐食性の面でPb-Ca-Sn合金を用いる。正極格子中のCaの量としては格子強度の観点から、0.03～0.10質量%、Snの量としては格子強度および耐腐食性の観点より、0.60～1.80質量%が適切である。

【0017】

なお、本発明において、正極格子中に、実質上Sbを含まないとは、0.002質量%以下を意味する。この程度の含有量のSbが正極格子に含まれたとしても、負極には移行せず、結果として負極における自己放電量や、電解液の減液といった電池のメンテナンスフリー性能に影響を与えることはない。

【0018】

また、格子の作成方法としては、従来から知られている鑄造格子、連続鑄造格子あるいは、上記鉛合金の圧延体にパンチング加工やエキスパンド加工を施した格子体を用いることができる。

【0019】

また、正極の過放電に対する耐久性を考慮し、正極格子表面の一部に2.0～7.0質量%程度のSnを含むPb-Sn合金層や1.0～7.0wt%のPb-Sb合金層を形成することもできる。また、上記したような濃度のSnとSbを含むPb-Sb-Sn合金層を形成することも、もちろん可能である。

【0020】

上記の正極格子に正極活物質ペーストを充填後、熟成乾燥することにより、未化成状態の正極板を得る。なお、正極活物質ペーストとしては、従来から知られているように、鉛酸化物および金属鉛を成分とする鉛粉を水と希硫酸で練合して得ることができる。

【0021】

次に、負極格子は母材合金として、正極格子と同様、実質上Sbを含まない鉛合金により作成される。正極格子と同様、Pb-Ca-Sn合金を用いることができるが、負極格子では正極に比較して腐食の影響を受けないので、Snの添加は必ずしも必要ではない。但し、Snは前述のように、格子強度を向上したり、鑄造格子作成時の熔融鉛の湯流れ性を向上するので、0.2質量%～0.6質量%程度添加してもよい。

【0022】

なお、負極格子中のCa量は正極と同様、格子強度を確保することを主目的として0.03～0.10質量%添加する。なお、負極格子におけるSbの存在は直接負極の自己放電と電解液の減液に影響を及ぼすので、0.001質量%以下とする。また、負極格子の製造方法は、正極格子と同様の方法により、得ることができるが、鑄造格子体よりもエキスパンド格子体を用いることが好ましい。

【0023】

上述により得た負極格子に負極活物質ペーストを充填し、熟成乾燥して未化成状態の負極板を作成する。

【0024】

本発明においては、化成後の負極活物質中にSbを1～30ppm含む。負極活物質中のSbの添加方法として、負極活物質ペーストの練合時に硫酸アンチモン、アンチモン酸塩といった、アンチモン酸化物やその塩といったアンチモン化合物として添加することができる。また、他の方法としては、化成充電工程の以前に希硫酸電解液中に上述のアンチモン化合物を添加し、化成充電を行うことにより、負極活物質にSbを電析させることも極めて有効な方法である。なお、電解液中にSbを添加する場合、10ppm程度のSbが電解液中に残存する。

【0025】

この負極板を袋状セパレータに収納し、これらと正極板とを組み合わせ、極板群を構成する。なお、セパレータ素材として、 $1\mu\text{m}$ 程度の微孔性ポリエチレンシートやガラス繊維あるいはポリプロピレン繊維等の耐酸性繊維で構成されたマットを用いることができる。この中でも負極活物質の脱落をより抑制する目的において、マットセパレータを用いることがより好ましい。

【0026】

上記の極板群を所定数用いて本発明の鉛蓄電池を得る。但し、本発明の鉛蓄電池においては、正極板および負極板の反応面は実質上、電解液に浸漬された状態である。

【0027】

なお、本発明の鉛蓄電池を、通常の公称電圧 12V の自動車用鉛蓄電池とする場合、上述の極板群の6個を電槽に収納し、極板群間を直列に接続した後、電槽開口部を蓋で覆うとともに、直列接続において両端に位置する極板群から導出した極柱を蓋にインサート成形された端子ブッシングに挿通し、端子ブッシングと極柱先端を溶接すれば良い。その後、蓋に設けた注液口より希硫酸電解液を注液して、化成充電を行えば良い。

【0028】

なお、化成充電後において、本発明の鉛蓄電池は極板群を構成する正極板および負極板の少なくとも充放電反応に寄与する極板表面がすべて電解液に浸漬した構成を有する。

【実施例】

【0029】

上述した実施形態において、負極活物質中における Sb 量、負極格子体、セパレータ等の構成を種々変化させることによって、図1に示す本発明例による電池と比較例による電池を作成した。

【0030】

試験電池形式はJIS D5301 $12\text{V} 48\text{Ah}$ に規定する55D23形鉛蓄電池とした。

【0031】

寿命サイクル数試験は、 40°C 環境下における 1CA 放電1分と 14.5V 定電圧充電（最大充電電流 4.8A ）90秒とを500サイクル繰り返す毎に 300A 判定放電を行い、5秒目電圧が 8V 以下となると寿命と判定することにより行った。

【0032】

短絡発生率は、サンプル数 $n=10$ として、短絡が発生した比率を示している。 0% は短絡が1つも発生しなかった時であり、 100% は10個全てが短絡した場合である。なお、本発明における短絡は、過充電で発生するような正極板の変形による短絡ではなく、負極活物質の膨張・脱落によるものであった。短絡が発生した場合、セル電圧の低下とともに、短絡部位における活物質の色調の変化となってあらわれた。特に正極活物質は通常、暗茶色を呈しているが、短絡により硫酸鉛化するため短絡部位の周辺が灰白色となっていた。

【0033】

同図において、ガラスマット板状は平板状のセパレータである。ガラスマッシーU字はセパレータを二つ折りとし中側に一板を配置しており、ガラスマッシー十U字はセパレータを二つ折りとし中側に十板を配置している。ガラスマッシー袋はセパレータを二つ折りとしてU字とし、重ね合された側縁部同士を接合することにより、上部のみが開口した袋を構成し、この袋の中に一板を配置している。ガラスマッシー十袋は上記の袋の中に十板を配置したものである。ポリエチレンシート一袋もガラスマッシー袋と同様である。

【0034】

袋の作成方法としては、ポリエチレンシートの場合は、熱溶着性素材であるため、加熱しながらメカニカルシールを行う。マットセパレータの場合、ポリプロピレン繊維とした場合はこれも熱溶着性素材であるため、ポリエチレンシートと同様の方法となる。ガラス繊維の場合、ポリプロピレン樹脂系のホットメルト剤で接合するか、ガラス繊維中に熱溶着性のポリプロピレン繊維を混抄することにより、ポリエチレンシートと同様の方法に

より袋を作成することができる。

【0035】

図1において、セパレータ形状が板状であるA-1～A-5は、Sb量に関わらず、サイクル寿命、短絡発生率ともに明らかに劣っている。また、セパレータ形状がU字状であるD1～D5とE-1～E-5は、A-1～A-5よりはSbの添加効果が見られるが、十分なサイクル寿命、短絡発生率とはなっていない。

【0036】

一方、袋状セパレータを用いたB、Cを見ると、Sb量が1～30ppmの場合においては、サイクル寿命、短絡発生率共に良好な値となっている。特にSb量が1～10ppmの場合においては、サイクル寿命が4万サイクルを超え、かつ短絡発生率0%という好ましい値が得られている。

【0037】

また、負極格子体として鋳造格子を用いたF、Gを見ると、エキスパンド格子体を用いたものと同様の傾向が得られた。すなわち袋状セパレータを用いて、Sb量が1～30ppmの範囲にあるG-2のみが良好な値を示した。

【0038】

さらにセパレータとして袋状のポリエチレンシート一袋を用いた場合においても、サイクル寿命特性がガラスマットを用いた際よりは若干劣るものの、Sb量が1～30ppmの範囲にあれば総じて良好な値を示すことが読み取れる。

【0039】

以上を総括すると、本発明は、特許請求の範囲に示す通りに、Sbを含まない正極格子及び負極格子からなる正極・負極板と、前記負極板を被覆する袋状セパレータとを備え、前記正極・負極板の極板面全面が電解液に浸漬された鉛蓄電池に対して効果があるものであり、負極活物質中にSbを1～30ppm含むことで、鉛蓄電池の充放電サイクルにおける負極の充電受入性を改善することによって、寿命特性を顕著に改善する効果を奏する。

【産業上の利用可能性】

【0040】

本発明の鉛蓄電池によれば、鉛蓄電池の充放電サイクルにおける負極の充電受入性を改善することによって、寿命特性を顕著に改善する効果を奏することから、工業上極めて有用であり、高信頼性を求められるアイドルストップ車や回生ブレーキシステム搭載車等に好適である。



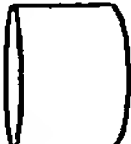


【図面の簡単な説明】

【0041】

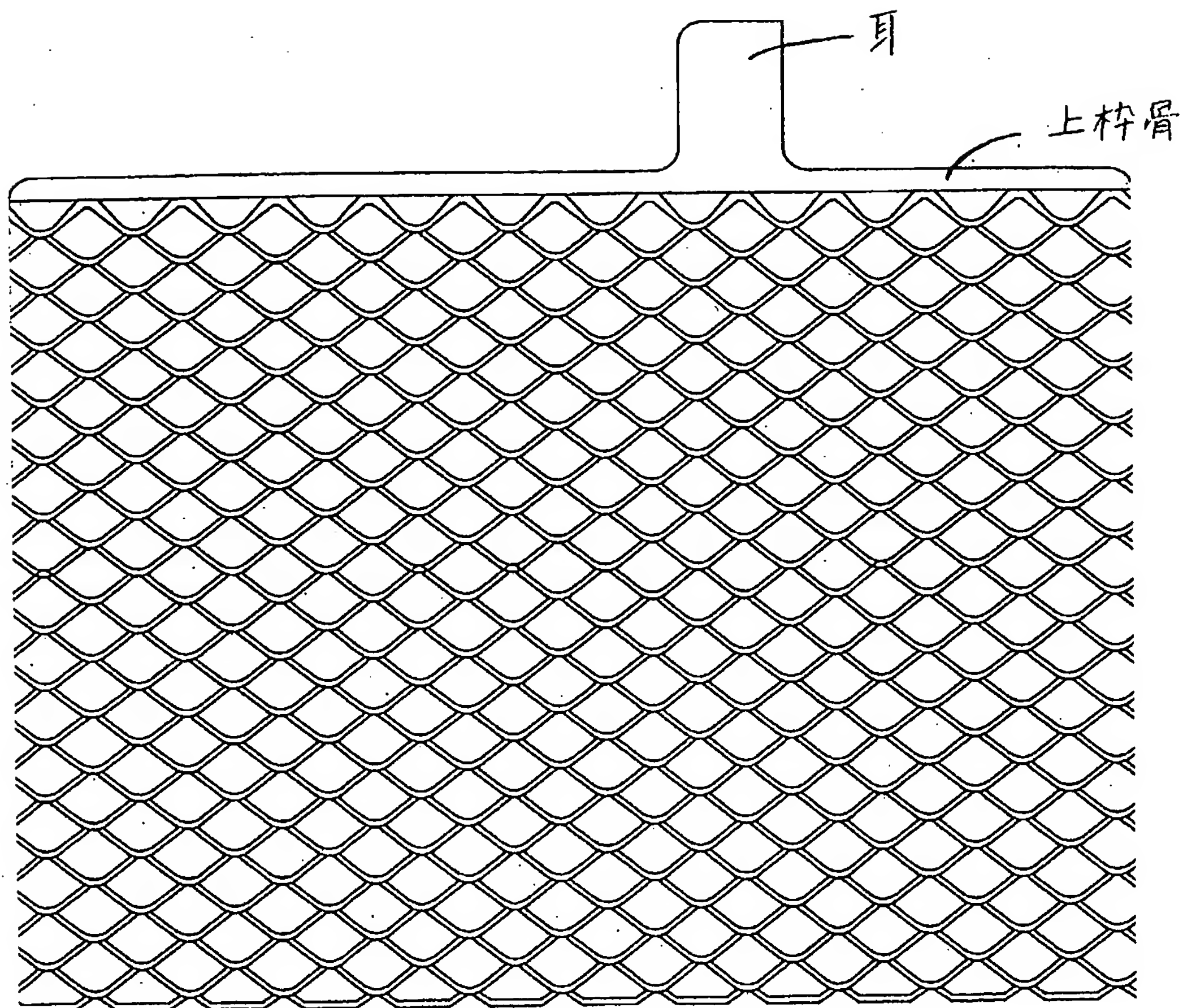
【図1】 本発明と比較例とを示す特性図

【図2】 一般的なエキスパンドを示す図

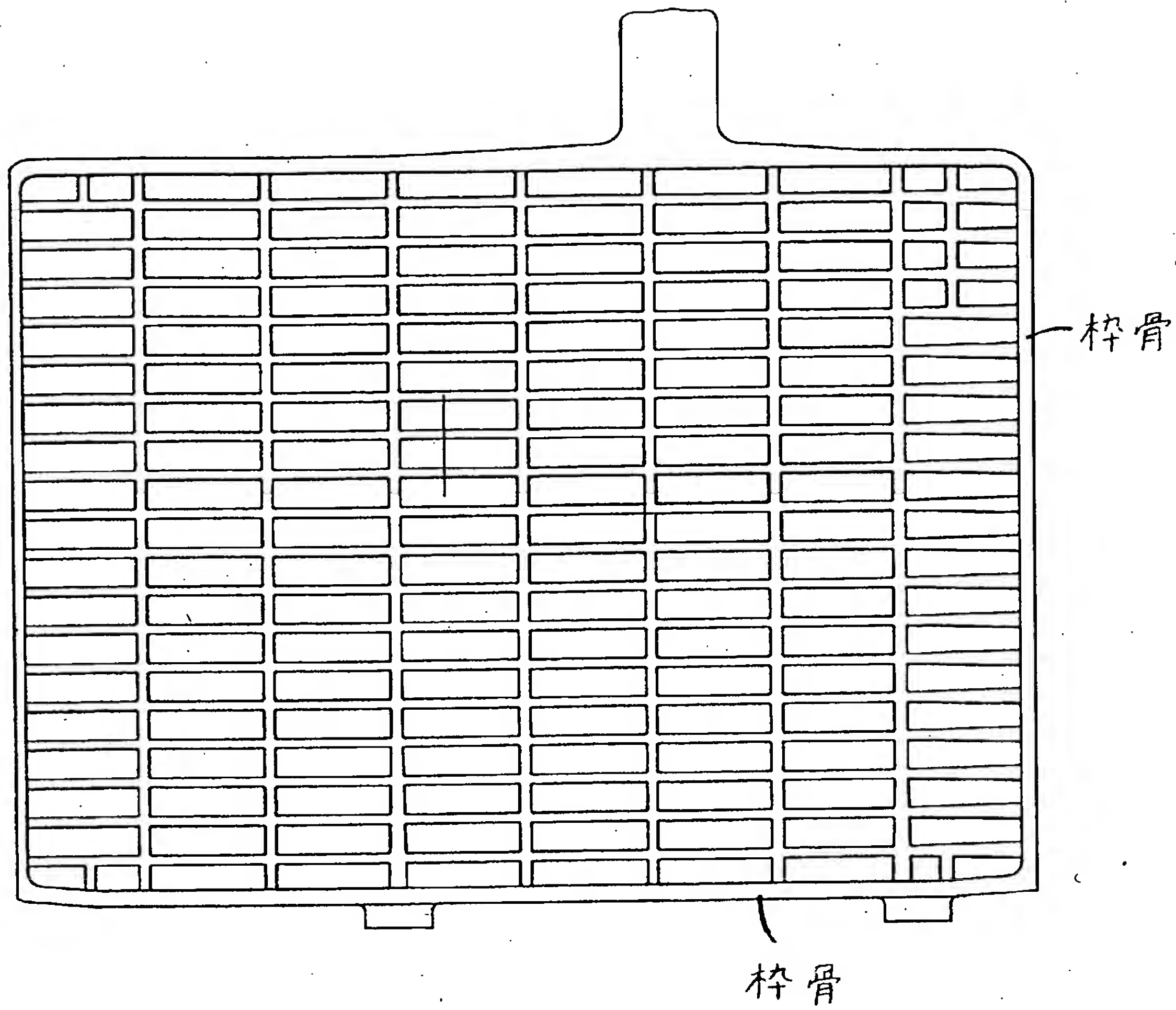
【図3】 一般的な鋳造格子を示す図

	Sb量	負極格子体	セパレータ形状	サイクル寿命(千回)	短絡発生率 n=10で試験
A~1	0ppm(<0.01ppm)	エキスパンド 格子体	ガラスマツト板状 	6	0%
A~2	1ppm			7	100%
A~3	10ppm			8	100%
A~4	30ppm			8	100%
A~5	40ppm			4	100%
B~1	0ppm(<0.01ppm)		ガラスマツト一袋 	8	0%
B~2	1ppm			44	0%
B~3	10ppm			49	0%
B~4	30ppm			39	0%
B~5	40ppm			16	0%
C~1	0ppm(<0.01ppm)		ガラスマツト+袋 	7	0%
C~2	1ppm			42	0%
C~3	10ppm			46	0%
C~4	30ppm			37	0%
C~5	40ppm			15	0%
D~1	0ppm(<0.01ppm)		ガラスマツト-U字 	6	0%
D~2	1ppm			15	30%
D~3	10ppm			16	30%
D~4	30ppm			12	50%
D~5	40ppm			11	100%
E~1	0ppm(<0.01ppm)		ガラスマツト+U字 	6	0%
E~2	1ppm			14	60%
E~3	10ppm			18	80%
E~4	30ppm			12	100%
E~5	40ppm			10	100%
F~1	0ppm(<0.01ppm)	鑄造格子	ガラスマツト板状	6	0%
F~2	10ppm			8	30%
G~1	0ppm(<0.01ppm)		ガラスマツト一袋	7	0%
G~2	10ppm			46	0%
H~1	0ppm(<0.01ppm)	エキスパンド 格子体	ポリエチレン シート一袋	3	0%
H~2	10ppm			40	0%

【图 2】



【图 3】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 従来の鉛蓄電池は、高温環境下での深放電を必要とするサイクル的な使用での寿命特性は十分ではなく、これを向上するための方法としては電解液量を増加させる方法が常法であるが、電解液の増加に伴い充電時に正極板から発生する酸素ガスを負極板が吸収しにくくなる。そのため、負極板の電位が低くなり定電圧充電では、充電受入性が低下し、著しく寿命特性が低下してしまう。

【解決手段】 Sbを含まない正極格子及び負極格子からなる正極・負極板と、前記負極板を被覆する袋状セパレータとを備え、正極・負極板の極板面全面が電解液に浸漬されており、負極活物質中にSbを1.0～30ppm含むことを特徴とする鉛蓄電池とすることで、高温環境下での深放電特性を飛躍的に向上させることができる。

【選択図】 図1

出願人履歴

0 0 0 0 0 5 8 2 1

19900828

新規登録

大阪府門真市大字門真 1 0 0 6 番地

松下電器産業株式会社